

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08212533 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 08 . 96**

(51) Int. Cl

G11B 5/66

G11B 5/72

(21) Application number: **07316586**

(22) Date of filing: **05 . 12 . 95**

(30) Priority: **06 . 12 . 94 JP 06301989**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**

(72) Inventor: **SETA YUICHI
KITADA YUJI**

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium preventing a considerable increase of the coefft. of friction under the conditions of a high temp. and humidity as well as ordinary service conditions and withstanding use over years independently of service conditions.

CONSTITUTION: A nitrogen-contg. carbonaceous protective film different in the concn. of nitrogen in the thickness direction is formed so that the concn. of nitrogen in a layer on the surface side is made higher

than that in a layer on the substrate side. In order to allow the nitrogen-contg. protective film to most efficiently exhibit CSS resistance, nitrogen is allowed to exist only in the layer on the surface side within the range effective in improving CSS resistance and the concn. of nitrogen causing the lowering of film strength is made low or zero in the layer on the substrate side. The objective magnetic recording medium having superior CSS resistance under the conditions of a high temp. and humidity as well as ordinary service conditions is obtd. while maintaining a high strength of the protective film.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-212533

(43)公開日 平成8年(1996)8月20日

(51)Int.Cl.⁶

G 11 B 5/66
5/72

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-316586

(22)出願日 平成7年(1995)12月5日

(31)優先権主張番号 特願平6-301989

(32)優先日 平6(1994)12月6日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 濑田 雄一

新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式
会社直江津事業所内

(72)発明者 北田 裕二

新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式
会社直江津事業所内

(74)代理人 弁理士 重野 剛

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】 通常の使用条件下のみならず、高温高湿度条件下においても、摩擦係数の大幅な増加を防ぎ、使用環境にかかわらず長年月の使用に耐える磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 保護膜として、窒素を含有するカーボン質であり、保護膜中の窒素濃度が、保護膜の厚さ方向に異なり、基板側の層の窒素濃度よりも表面側の層の窒素濃度が高い保護膜を形成する。

【効果】 窒素化保護膜のCSS耐久性を最も効率的に発揮させるべく、保護膜の表面側の層のみに窒素を、そのCSS耐久性の向上に有効な範囲内で存在させ、保護膜の基板側の層では、膜強度の低下を引き起こす窒素濃度を少なく或いはゼロとする。これにより、保護膜の強度を高く維持した上で、通常の使用条件下のみならず、高温高湿度条件下においても優れたCSS耐久性を示す磁気記録媒体が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性基板上に強磁性金属薄膜が形成されると共に、該強磁性金属薄膜上に保護膜が形成されてなる磁気記録媒体において、該保護膜は、窒素を含有するカーボン膜であり、かつ、該保護膜中の窒素濃度が保護膜の厚さ方向に異なり、基板側の層の窒素濃度よりも表面側の層の窒素濃度が高いことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の磁気記録媒体において、保護膜の表面側の層の窒素濃度が 4 ~ 30 原子%であり、基板側の層の窒素濃度が 0 ~ 4 原子%であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の磁気記録媒体において、保護膜の表面側の層の酸素濃度が 5 原子%以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は磁気記録媒体に係り、特に、通常の使用条件下のみならず、高温高湿度条件下においても優れた耐久性を示す薄膜型磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 薄膜型磁気記録媒体は、通常、磁性金属又はそれらの合金をメッキ、蒸着又はスパッタリング法等により、非磁性基板上に被着することにより磁性層を形成して製造される。

【0003】 ところで、磁気記録媒体は、実使用時においては、磁気ヘッドと磁気記録媒体との摺動によって摩耗損傷を受け、この結果、摩擦係数の上昇や磁気特性上の劣化を起こす。この欠点を解決する方法として、磁性層上に保護膜や潤滑膜を設けることが提案され、既に実用化されている。

【0004】 従来、保護膜としては炭素膜、酸化物膜、炭化物膜、窒化物膜又はほう化物膜などが用いられている。また、潤滑膜を形成する潤滑剤としては、液体潤滑剤と固体潤滑剤があるが、一般には、例えば、パーフルオロポリエーテルや高級脂肪酸又はその金属塩などが用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 磁気記録媒体の実使用時において、ディスク媒体は停止状態から急速に回転加速され、これに伴い、浮上ヘッドスライダに浮力が与えられてヘッドは浮上する。使用後に電源が切断されると、ディスク媒体を回転させているモータが停止し、ヘッドと媒体とが物理的に接触を起こす。このような動作を繰り返し起こさせて耐久性を調べる試験をコンタクト・スタート・ストップテスト（以下「CSS テスト」と略す。）と呼ぶ。この CSS テストにおいて、従来の磁気記録媒体では、CSS の回数を重ねるにつれて摩擦係数が増加し、摩耗により表面に損傷を与えたり、なんら

かの原因でヘッドスライダーに浮力が働かず、高速回転中でも摺動し、ヘッド及び媒体が破壊するヘッドクラッシュという現象を生ずるという問題がある。

【0006】 また、最近では、高温高湿状態で CSS テストを行い、その特性を評価することが行われている。一般に、高温高湿状態の CSS は、通常の室温、常温環境での評価より厳しく、例えば、ヘッドがディスク媒体にはりつく、いわゆる吸着状態が発生したり、摩耗の発生が通常の環境より早い CSS 回数で生じたりする。この摩耗を抑えるために潤滑膜の厚さを厚くすることが考えられるが、この場合には、ヘッドとディスク媒体との間にメニスカスが形成され、吸着が発生しやすくなるという不具合がある。

【0007】 本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであり、通常の使用条件下のみならず、高温高湿度条件下においても、摩擦係数の大幅な増加を防ぎ、使用環境にかかる長年月の使用に耐える磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の磁気記録媒体は、非磁性基板上に強磁性金属薄膜が形成されると共に、該強磁性金属薄膜上に保護膜が形成されてなる磁気記録媒体において、該保護膜は、窒素を含有するカーボン膜であり、かつ、該保護膜中の窒素濃度が保護膜の厚さ方向に異なり、基板側の層の窒素濃度よりも表面側の層の窒素濃度が高いことを特徴とする。

【0009】 窒素をカーボン保護膜中に混入させることによる効果は耐久性の改善、特に高温高湿の状況下での CSS ライフの改善にある。

【0010】 現在、保護膜として一般に使用されるのは、水素化カーボン膜である。この膜は、通常の環境下での CSS 耐久性には優れているが、高温高湿下では、その原因は不明であるが性能が落ちる。しかし、カーボン中に窒素を含有させる、或いは、水素化カーボン中に窒素を含有させると、高温高湿下での CSS 耐久性が向上する。この原因の詳細は明らかではないが、保護膜表面の窒素と潤滑層との相互作用が強まることによるものと推定される。

【0011】 しかしながら、保護膜の全膜厚に均等に窒素を混合させた場合、CSS 耐久性の向上に最も効果のある窒素濃度の範囲では、膜全体の強度が不足する。これは窒素の濃度を増すに従って、膜の弾性率が低下するためと推定される。このため、かえって CSS 耐久性が低下する結果となる。

【0012】 本発明においては、窒素化保護膜の CSS 耐久性を最も効率的に発揮させるべく、保護膜の表面側の層のみに窒素を、その CSS 耐久性の向上に有効な範囲内で存在させ、保護膜の基板側の層では、膜強度の低下を引き起こす窒素濃度を少なく或いはゼロとする。

【0013】 これにより、保護膜の強度を高く維持した

上で、通常の使用条件下のみならず、高温高湿度条件下においても優れたCSS耐久性を示す磁気記録媒体が提供される。

【0014】本発明の磁気記録媒体においては、CSS耐久性の面から、保護膜の表面側の層の窒素濃度が4～30原子%であり、基板側の層の窒素濃度が0～4原子%であることが好ましい。また、膜特性の面から保護膜の表面側の層の酸素濃度が5原子%以下であることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明につき更に詳細に説明する。

【0016】まず、本発明における保護膜の形成方法について説明する。

【0017】本発明において、カーボン質保護膜中に窒素を混入させる方法としては、保護膜をスパッタリングにより形成するに当り、スパッタガス（通常はArのような不活性ガスを用いる。）中に窒素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、アンモニアガス等の窒素含有ガスを導入する方法、或いは、空気のような窒素ガス含有の混合ガスを導入する方法が挙げられる。また、予め窒素を含有させたカーボンターゲットを用いることもできる。これらのうち安価で毒性がなく、可燃性もない窒素ガスを用いる方法が工業上有利である。

【0018】なお、窒素化カーボン膜の形成に当っては、スパッタガス中に水素ガスや炭化水素ガスを同時に混入させることにより、水素化かつ窒素化したカーボン膜を形成することもできる。また、窒素ガス含有の混合ガスとして空気を用いることで、窒素化かつ酸化したカーボン膜を、更に水素ガスを混入することで窒素化、水素化かつ酸化したカーボン膜を形成することができる。

【0019】これらの場合、スパッタガス中の空気の濃度が高くなると形成されるカーボン膜中の酸素濃度も高くなるが、膜中の酸素濃度が高くなりすぎると膜の特性が劣化する。よって、スパッタガス中の空気濃度は、形成されるカーボン膜の表面側の層の酸素濃度が1～7原子%程度、好ましくは5原子%以下となるように定めるのが好ましい。

【0020】本発明においては、保護膜としてこのような窒素化カーボン膜を形成するに当り、保護膜の厚さ方向で窒素濃度が異なり、保護膜の表面側の層の窒素濃度が、保護膜の基板側の層（磁性層上に直接保護膜を形成する場合には、磁性層との界面側の層）の窒素濃度よりも高い窒素化カーボン膜を形成する。

【0021】このように窒素濃度を保護膜の表面側と基板側とで変化させる方法としては、カーボン膜をスパッタリング法で形成するに当り、スパッタガスの雰囲気を分離可能な2つ以上のチャンバーにそれぞれカーボンターゲットを設置し、各チャンバー内のスパッタガスの窒素含有量を変え、窒素濃度の低いスパッタガス雰囲気で

スパッタした後、窒素濃度の高いスパッタガス雰囲気でスパッタするように、基板を順次の次のチャンバーに移動させる。

【0022】この場合、真空状態を破らない連続真空状態で、低濃度窒素化カーボン膜と高濃度窒素化カーボン膜とを積層形成することが2層間付着性を良好に保つ上で好ましい。また、2つのチャンバー間の分離は完全でなくとも良く、この場合には、窒素濃度が膜の厚さ方向に連続的に変化する窒素化カーボン膜が形成される。

【0023】なお、チャンバー間を移動させる他、バルブの切り換えにより、一つのチャンバー内において、窒素濃度の低いスパッタガスを送給した後、窒素濃度の高いスパッタガスを送給することによっても、本発明に係る保護膜を形成することができる。

【0024】このようにして形成される保護膜の表面側の層の窒素濃度は、Auger電子分光装置による表面窒素濃度の測定値で4～30原子%の範囲、特に5～20原子%の範囲であることが好ましい。この窒素濃度が4原子%未満であると、窒素混入による耐久性改善の効果が顕著ではなく、また、30原子%より多い場合は保護膜が脆くなり、耐久性がかえって低下する。

【0025】一方、保護膜の基板側の層の窒素濃度は、保護膜の強度の面から0～4原子%であることが好ましい。

【0026】本発明においては、特に、保護膜は、窒素濃度0～4原子%の窒素化カーボン膜を厚さ100～200Åに形成した後、窒素濃度4～30原子%の窒素化カーボン膜を厚さ50～150Åに形成し、合計で150～300Å程度の保護膜を形成するのが好ましい。

【0027】なお、本発明において、非磁性基板としては特に制限はなく、通常、無電解めつき法により形成したニッケルーリン層を設けたアルミニウム合金板が用いられるが、その他、銅、チタン等の金属基板、ガラス基板、セラミック基板、炭素質基板又は樹脂基板を用いることができる。

【0028】このような非磁性基板の表面には、下地層として通常の場合、クロムをスパッタリングにより形成する。このCr下地層の膜厚は通常50～2000Åの範囲とされる。

【0029】基板のCr下地層上に形成する強磁性金属薄膜よりなる磁性層は、無電解めつき、スパッタリング、蒸着等の方法によって形成される。この磁性層としては、Co-P, Co-Ni-P, Co-Ni-Cr, Co-Cr-Ta, Co-Ni-Pt, Co-Cr-Pt, Co-Cr-Pt-Ta系合金等の強磁性金属薄膜が形成され、その膜厚は通常300～700Å程度とされる。

【0030】本発明においては、この磁性層上に上述の方法に従って、保護膜を形成した後は、通常の場合、パーフルオロポリエーテル等の潤滑剤を用いて、厚さ10

～30Å程度の潤滑膜を形成する。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超える限り以下の実施例により限定されるものではない。

【0032】実施例1～8

表面の平均粗さが50～60Åの直径3.5インチのアルミニウム合金製基板上に、スパッタリング法によりクロム下地層（厚さ400Å）、コバルト合金磁性層（厚さ500Å）を形成し、次に保護膜として、水素化カーボン膜を150Åの厚さに形成し、引き続き隣接した別チャンバー内で、水素化窒素化カーボン膜を50Åの厚さに形成した。水素化カーボン膜は5μbarのスパッタ圧力で、Arガスに表1に示す割合で水素ガスを混合させた混合ガスをスパッタガスとして、カーボンターゲットを用いてスパッタリングすることにより形成した。窒素化水素化カーボンは同じく5μbarのスパッタ圧力で、Arガスに表1に示す割合で水素ガス及び窒素ガスを混合した混合ガスをスパッタガスとして、カーボンターゲットを用いてスパッタリングすることにより形成した。

【0033】なお、実施例7、8においては、この窒素化水素化カーボン膜の形成に当り、表1に示す酸素ガス分率となるように更に空気を混合して、窒素化水素化酸化カーボン膜を形成した。

【0034】この窒素化水素化カーボン膜上（或いは窒素化水素化酸化カーボン膜）に、パーフルオロポリエーテルの液体潤滑剤の膜厚を20Åの厚さに形成した。

【0035】得られたディスクについて、保護膜中の窒素量をAuger電子分光装置を用いて求めた。その結果、保護膜表面にはカーボンと窒素のみが検出され、感度を考慮して求めた窒素濃度は表1に示す通りであった。そのまま表面をArイオンでたたきながらエッチングし、深さ方向のプロファイルを求めた。窒素原子は磁性層界面側では検出されなかった。

【0036】なお、実施例7、8のディスクについて、保護膜表面の酸素濃度をAuger電子分光装置により

測定したところ、表1に示す値であった。

【0037】また、得られたディスクを用いてCSS試験を行った。ヘッドには、押し付け荷重5gのAl₂O₃・TiCスライダの薄膜ヘッドを用いた。ディスクを4500rpmで5秒間回転させた後、電源を切って25秒間放置するのをCSS1サイクルとした。試験中の環境は常温常湿（25°C、40%）で開始し、CSS2000サイクル後、昇温、昇湿して、60°C、80%の雰囲気でCSSを更に2000サイクル行った。その後、降温、降湿し、常温常湿に戻して試験を継続して行った。以降、CSSサイクル2000回ごとに、試験環境を25°C、40%と60°C、80%とで交互に変化させた。試験サイクルはCSS20000回とし、CSS20000回後の摩擦係数を測定した。また、試験後にディスク表面の傷、汚れの有無を表面観察した。

【0038】結果を表1に示す。

【0039】比較例1～3

実施例1と同様の方法により下地層及び磁性層を作製した後、Arガスに表1に示す割合で窒素ガス及び水素ガスを混合した混合ガスをスパッタガスとして、膜の厚さ方向で均一な窒素濃度を持つ水素化窒素化カーボン膜の保護膜を厚さ200Åに形成した。その後、実施例1と同様にパーフルオロポリエーテルの潤滑膜を形成した。

【0040】得られたディスクについて、実施例1と同様にして保護膜中の窒素濃度の測定及びCSS試験を行い、結果を表1に示した。

【0041】比較例4、5

実施例1と同様の方法により下地層及び磁性層を作製した後、Arガスに表1に示す割合で水素ガスを混合した混合ガスをスパッタガスとして、水素化カーボン膜の保護膜を厚さ200Åに形成した。その後、実施例1と同様にパーフルオロポリエーテルの潤滑膜を形成した。

【0042】得られたディスクについて、実施例1と同様にして保護膜中の窒素濃度の測定及びCSS試験を行い、結果を表1に示した。

【0043】

【表1】

例		水素化カーボン膜 形成時のバックガス		窒素化水素化(酸化)カーボン膜 形成時のスペッタガス		保護膜中の窒素 濃度(原子%)		保護膜 表面の 酸素濃度 (原子%)		CSS 20000回後の性状	
		水素ガス 分率 (体積%)	窒素ガス 分率 (体積%)	水素ガス 分率 (体積%)	酸素ガス 分率 (体積%)	保護膜 表面	磁性層 界面	摩擦係数	ディスクの 傷・汚れ		
実 施 例	1	3	5	3	—	6	0	—	0.68	なし	
	2	5	5	5	—	7	0	—	0.65	なし	
	3	3	10	3	—	9	0	—	0.56	なし	
	4	5	10	5	—	10	0	—	0.48	なし	
	5	3	20	3	—	18	0	—	0.43	なし	
	6	5	20	5	—	18	0	—	0.43	なし	
	7	3	10	3	2	10	0	3	0.40	なし	
	8	5	10	5	2	10	0	3	0.39	なし	
比 較 例	1	—	5	5	—	7	7	—	1.25	なし	
	2	—	10	5	—	10	10	—	0.92	なし	
	3	—	20	5	—	18	18	—	1.60	摩耗痕	
	4	3	—	—	—	0	0	—	1.50	摩耗痕	
	5	5	—	—	—	0	0	—	1.30	軽い摩耗痕	

【0044】表1より、本発明によれば、通常の使用条件下のみならず、高温高湿条件下においても摩擦係数の大幅な増加を防ぎ、使用環境にかかわらず長年月の使用に耐える磁気記録媒体が得られることが明らかである。

【0045】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の磁気記録媒体によれば、通常の使用条件下のみならず、高温高湿度

条件下においても優れた耐久性を示す磁気記録媒体が提供される。

【0046】請求項2の方法によれば、より一層耐久性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。

【0047】請求項3の方法によれば、高特性の磁気記録媒体を得ることができる。